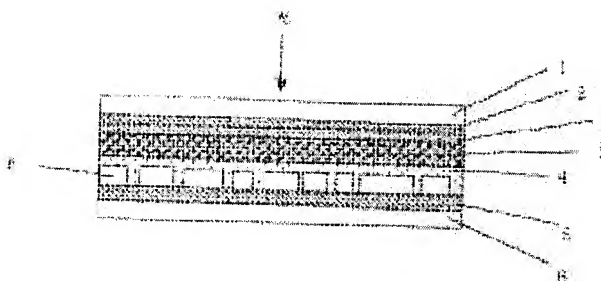


**FILM TYPE DYE-SENSITIZED PHOTOELECTRIC CELL****Publication number:** JP2005056627 (A)**Publication date:** 2005-03-03**Inventor(s):** MIYASAKA TSUTOMU**Applicant(s):** TOIN GAKUEN**Classification:****- international:** H01L31/04; H01M14/00; H01L31/04; H01M14/00; (IPC1-7): H01M14/00; H01L31/04**- European:****Application number:** JP20030284549 20030731**Priority number(s):** JP20030284549 20030731**Abstract of JP 2005056627 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a flexible film type dye-sensitized photoelectric cell in which energy conversion efficiency is high and mechanical stability is superior by forming a high purity porous semiconductor film by low temperature film forming.

**SOLUTION:** In the film type photoelectric cell having a structure in which a transparent conductive plastic support carrying a dye-sensitized porous semiconductor particle layer is made as one electrode and the counter electrode is layered on this via an ion conductive electrolyte, this is the mechanically flexible film type photoelectric cell in which the transparent conductive plastic support has surface resistance of 3 [ $\Omega$ ]/square or less, and the dye-sensitized porous conductive semiconductor particle layer is substantially constituted solely of a semiconductor, an inorganic oxide, and a dye, and furthermore the porosity is 50% or more and 85% or less. ; COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-56627

(P2005-56627A)

(43) 公開日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01M 14/00

H01L 31/04

F 1

H01M 14/00

H01L 31/04

P

Z

テーマコード(参考)

5F051

5H032

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2003-284549 (P2003-284549)

(22) 出願日

平成15年7月31日(2003.7.31)

(71) 出願人 593232206

学校法人桐蔭学園

神奈川県横浜市青葉区鉄町1614番地

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明

(74) 代理人 100095153

弁理士 水口 崇敏

(72) 発明者 宮坂 力

東京都町田市玉川学園2-13-17

Fターム(参考) 5F051 AA14 AA20 BA15 EA20 FA03

FA04 GA05 HA20

5H032 AA06 AS06 CC16 EE02 EE04

EE07 EE10 EE16 HH01 HH04

HH08

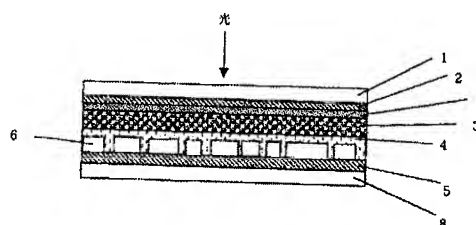
(54) 【発明の名称】 フィルム型色素増感光電池

(57) 【要約】

【課題】 低温製膜によって高純度の多孔性半導体膜を形成させ、これによってエネルギー変換効率が高く、機械的安定性の優れたフレキシブルなフィルム型色素増感光電池を提供する。

【解決手段】 色素増感型多孔質半導体粒子層を担持した透明導電性プラスチック支持体を一方の電極とし、これにイオン導電性電解質を介して対極を積層した構造をもつフィルム型光電池において、該透明導電性プラスチック支持体が表面抵抗 $3\Omega/\square$ 以下を有するものであり、該色素増感型多孔質半導体粒子層が実質的に半導体と無機酸化物と色素のみから構成され、かつ空孔率が50%以上85%以下である機械的にフレキシブルなフィルム型光電池とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

色素増感型多孔質半導体粒子層を担持した透明導電性プラスチック支持体を一方の電極とし、これにイオン導電性電解質を介して対極を積層した構造をもつフィルム型光電池において、該透明導電性プラスチック支持体が表面抵抗 $3\Omega/\square$ 以下を有するものであり、該色素増感型多孔質半導体粒子層が実質的に半導体と無機酸化物と色素のみから構成され、かつ空孔率が50%以上85%以下であることを特徴とする機械的にフレキシブルなフィルム型光電池。

## 【請求項2】

色素増感型多孔質半導体粒子層を担持した透明導電性プラスチック支持体を一方の電極とし、これにイオン導電性電解質を介して対極を、かつ支持体とイオン導電性電解質との間に短絡防止用セパレータ層を積層した構造をもつフィルム型光電池において、該透明導電性プラスチック支持体が表面抵抗 $3\Omega/\square$ 以下を有するものであり、該色素増感型多孔質半導体粒子層が実質的に半導体と無機酸化物と色素のみから構成され、かつ空孔率が50%以上85%以下であることを特徴とする機械的にフレキシブルなフィルム型光電池。

## 【請求項3】

該透明導電性プラスチック支持体が表面抵抗 $1\Omega/\square$ 以下である請求項1又は2記載のフィルム型光電池。

## 【請求項4】

色素増感型多孔質半導体粒子層中の半導体と無機酸化物と色素を除く固形分の質量が、該粒子層の全質量に対し3%未満である請求項1、2又は3記載のフィルム型光電池。

## 【請求項5】

色素増感型多孔質半導体粒子層中の半導体と無機酸化物と色素を除く固形分の質量が、該粒子層の全質量に対し1%未満である請求項4記載のフィルム型光電池。

## 【請求項6】

色素増感型多孔質半導体粒子層が表面に網目状に連結したクラックのネットワークを有する構造である請求項1ないし5のいずれかに記載のフィルム型光電池。

## 【請求項7】

セパレータ層が厚み $80\mu\text{m}$ 以下の多孔性樹脂からなる請求項2ないし6のいずれかに記載のフィルム型光電池。

## 【請求項8】

セパレータ層が親水化処理されている請求項7記載のフィルム型光電池。

## 【請求項9】

色素増感型多孔質半導体粒子層を担持する透明導電性プラスチック支持体において、その面内に集電用の導電性リード線がパターンニングされ、リード線を含めた支持体表面の抵抗が $1\Omega/\square$ 以下であり、導電性プラスチック支持体が連続した導電性支持体を形成する面積が $30\text{cm}^2$ 以上である請求項1ないし8のいずれかに記載のフィルム型光電池。

## 【請求項10】

多孔性半導体粒子がチタン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物及びこれらの複合体から選ばれる半導体の1種以上である請求項1ないし9のいずれかに記載のフィルム型光電池。

## 【請求項11】

イオン性電解質が室温溶融塩を主体としてなる請求項1ないし10のいずれかに記載のフィルム型光電池。

## 【請求項12】

室温溶融塩がアルキルイミダゾリウム化合物からなる請求項11記載のフィルム型光電池。

## 【請求項13】

対極が表面抵抗が $1\Omega/\square$ 以下の導電性プラスチックフィルムであり、電荷輸送層と接する対極の表面が炭素材料、導電性高分子、白金、酸化スズ、酸化亜鉛から選ばれる1種

以上の材料によって被覆されている請求項1ないし12のいずれかに記載のフィルム型光電池。

【請求項14】

色素増感型多孔質半導体粒子層を担持する透明導電性プラスチック支持体が、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートの中から選ばれる透明フィルムである請求項1ないし13のいずれかに記載のフィルム型光電池。

【請求項15】

対極の導電性プラスチックフィルムを構成するプラスチック支持体が、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートの中から選ばれる透明フィルムである請求項14記載の透明なフィルム型光電池。

【請求項16】

少なくとも対極が不透明なフィルムからなる請求項1ないし15のいずれかに記載の不透明なフィルム型光電池。

【請求項17】

波長400～800nmの範囲においての最大の光透過率を示すものが10%以上である請求項1ないし15のいずれかに記載のフィルム型光電池。

【請求項18】

透明導電性プラスチック支持体の透過率が、波長500nmにおいて60%以上である請求項17に記載のフィルム型光電池。

【請求項19】

色素増感型多孔質半導体粒子層を担持する透明導電性プラスチック支持体において、色素増感型多孔質半導体粒子層の表面が2色以上にわたって異なった色相を有して色素増感されている請求項1ないし18のいずれかに記載のフィルム型光電池。

【請求項20】

フィルム型光電池の全体の厚さが150 $\mu$ m以上500 $\mu$ m以下である請求項1ないし19のいずれかに記載のフィルム型光電池。

【請求項21】

フィルム型光電池の全体の厚さが250 $\mu$ m以上450 $\mu$ m以下である請求項20記載のフィルム型光電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バインダー材料を含まない色素増感半導体層を透明フィルム電極上に担持させた構造をもつ、可視光の照射により高効率で発電しうるフィルム型色素増感光電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

最近、シリコンのp-n接合や化合物半導体のヘテロ接合を光発電層とするこれまでの固体接合型太陽電池に代り、低コストで製造でき、また湿式型としても形成しうるという点で電気化学的反応を利用した色素増感型太陽電池が注目されつつある。

【0003】

この色素増感型太陽電池の基本技術は、非特許文献1及び特許文献1に開示されている。この色素増感型太陽電池は、800nmまでの可視光に応答し、既に10%以上のエネルギー変換効率に達したものが実現しているが、アモルファスシリコン太陽電池を凌駕する15%以上のエネルギー変換効率を実現すべく精力的な研究が続けられている。

【0004】

一方で、シリコン太陽電池とは異なる特徴を有するものとして、カラフルで透明性に優れた色素増感型太陽電池の研究、特にフィルム型の色素増感型太陽電池の研究も行われており、このフィルム型太陽電池の製造に利用するための、電気泳動を用いる半導体多孔性膜の低温製膜法が提案されている(非特許文献2、特許文献2参照)。その外、バインダーを用いない製膜法として半導体微粒子の分散体を電極支持体にコーティングし、加圧し

て製膜する、いわゆるプレス法が提案されている（特許文献3参照）。

【0005】

これらの方法においては、プラスチック電極の耐熱性の範囲内である150℃以下の低温で半導体多孔性膜を形成することができ、印刷分野で用いているロール式生産方式が適用可能なので低コストで太陽電池を製造しうる利点はあるが、これにより得られる電極を用いた太陽電池はエネルギー効率が1～3%程度で、従来の焼成法で製造されたガラス電極に比べ低効率になるという欠点がある。

【0006】

これは、従来の焼成法では、450℃以上の高温で製膜するため、原料に由来する不純物が完全に除かれるが、プレス法その他の低温製膜法では、これらの不純物が完全に除去されず、半導体粒子の分散溶媒中に存在する不純物（多くは有機物）や製膜用にバインダーとして少量添加される有機物が多孔性半導体膜中に絶縁性物質として混入してくるためである。したがって、低温製膜において、バインダー材料として用いられたポリマーや有機性不純物の混入を一定水準以下に低減して、高純度の色素増感半導体膜を形成させ、軽量で大面積のフィルム型太陽電池を製造することが、この分野において強く要望されている。

【0007】

【特許文献1】米国特許4927721号明細書（特許請求の範囲その他）

【特許文献2】特開2002-100416号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献3】特表第00/72373 A1号公報（特許請求の範囲その他）

【非特許文献1】「ネイチュア（Nature）」、第353巻、1991年、p737-740

【非特許文献2】「ケミストリーレター（Chemistry letter）」、2002年、p1250

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、低温製膜によって高純度の多孔性半導体膜を形成させ、これによってエネルギー変換効率が高く、機械的安定性の優れたフレキシブルなフィルム型色素増感光電池を提供するためになされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、低温製膜によって形成された色素増感型多孔質半導体層を用いた光電池について、そのエネルギー変換効率を向上させるために種々研究を重ねた結果、プラスチック支持体の表面抵抗を低くするとともに、色素増感型多孔質半導体粒子層を実質上半導体と無機酸化物と色素のみから構成し、かつその空孔率を特定の範囲内に制御することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、色素増感型多孔質半導体粒子層を担持した透明導電性プラスチック支持体を一方の電極とし、これにイオン導電性電解質を介して対極を、又は場合によりさらに支持体とイオン性導電性電解質との間に短絡防止用セパレータ層を積層した構造をもつフィルム型光電池において、該透明導電性プラスチック支持体が表面抵抗 $3\Omega/\square$ 以下を有するものであり、該色素増感型多孔質半導体粒子層が実質的に半導体と無機酸化物と色素のみから構成され、かつ空孔率が50%以上85%以下であることを特徴とする機械的にフレキシブルなフィルム型光電池を提供するものである。

【0011】

このように、本発明の光電池は、多孔性の半導体微粒子層に色素を吸着して得られる色素増感半導体薄膜を光電極とし、これにイオン導電性層と場合によりセパレータと対極を積層させた多層体から構成された機械的にフレキシブルな色素増感光電池である。

【0012】

このように色素増感半導体層を光電極とする光電気化学電池においては、半導体上の増感色素は、光励起下で電子もしくは正孔を半導体に注入して、方向の制御された増感光電流を生じる。

【0013】

典型的な例である色素増感n型半導体の場合は、光電極は光アノードとなって色素からの電子注入によりアノード増感光電流を生じる。色素は励起電子をn型半導体の伝導帯に注入し、伝導帯電子は半導体の表面からバルクに移行し半導体を担持する導電性支持体、すなわち本発明の場合のプラスチック支持体に到達する。

【0014】

電子注入した後の色素分子は、電子の欠損した酸化体ラジカルとなるが、色素と接する電解液中の電子供与体、すなわち還元剤によって電子的に還元され、速やかに再生される。導電性支持体が受け取った電子は外部回路を通り対極に移行する。このとき、外部回路では光励起下で電流と起電力が発生する。これらの電流と起電力の積の最大値が、光電池の最大出力電力として計測される。

【0015】

次に、添付図面に従って本発明をさらに詳細に説明する。

図1は、本発明のフィルム型光電池の1例の構成を示す断面図である。ここでセルは、光電極のフィルム支持体1、光電極の透明導電層2、下塗り層7、色素増感多孔性半導体層3、イオン導電性電解質層4、セパレータ6、対極の導電層5、対極のフィルム支持体8の順に積層され、前記色素増感半導体層3は、色素とそれによって増感された半導体微粒子とを含み、当該半導体微粒子の間の空隙に浸透したイオン導電性電解質層4とから構成される。

【0016】

空隙に浸透したイオン導電性電解質層4は、イオン導電性電解質層4に用いる材料と同じ成分からなる。そして、透明導電層2とその支持体1、導電層5とその支持体8からなる層により導電性支持体が構成されている。このような光電池において、太陽光による発電を主目的とする場合、これを色素増感型太陽電池と称する。

【0017】

本発明において、多孔性半導体層を担持する透明導電性プラスチック支持体は、導電層とそれを担持するプラスチックフィルム基板によって構成される。この導電層としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウムなどの金属、炭素又はインジウムスズ複合酸化物、酸化スズなどの導電性金属酸化物が用いられる。この中で光学的透明性をもつ点で導電性金属酸化物が好ましく、インジウムスズ複合酸化物が特に好ましい。

【0018】

本発明における透明導電性プラスチック支持体に用いる導電層は、その表面抵抗が低いことが必要であり、表面抵抗値は $3\Omega/\square$ 以下、好ましくは $1\Omega/\square$ 以下である。この導電層には集電のための補助リードをパターニングなどにより配置させることができる。

【0019】

このような補助リードは、通常、銅、銀、アルミニウム、白金、金、チタン、ニッケルなどの低抵抗の金属材料によって形成される。補助リードがパターニングされた透明導電層において、補助リードを含めた表面の抵抗値は $3\Omega/\square$ 以下、好ましくは $1\Omega/\square$ 以下に制御される。このような補助リードのパターンは透明基板に蒸着、スパッタリングなどにより形成し、さらにその上に酸化スズ又はITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。

【0020】

色素増感された多孔質半導体粒子層を担持する透明導電性プラスチック支持体において、その面内に集電用の導電性リード線がパターニングされる場合は、リード線を含めた支持体表面の抵抗が $1\Omega/\square$ 以下であり、連続した構造体を形成する導電性プラスチック支持体の面積が $30\text{cm}^2$ 以上であるのが好ましい。この連続した導電性プラスチック支持体の面積は $60\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましく、 $100\text{cm}^2$ 以上の大面積であるこ

とが最も好ましい。

【0021】

透明導電性プラスチック支持体の厚みは、電極がフレキシブル性と機械的安定性をもち合わせる点から該支持体とそれが担持する多孔質半導体粒子層を含めて $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $130\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。プラスチック支持体単独の厚みは $80\mu\text{m}$ 以上 $280\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上 $220\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【0022】

透明導電性プラスチック支持体の透過率は波長 $500\text{nm}$ において $60\%$ 以上あること、特に $70\%$ 以上が好ましい。支持体上に上記の集電用の補助リードを配設した部分は不透明となるために、光電池の透明開口率を減じる結果になるので、補助リードが受光面積に占める割合は $10\%$ 以内であること、特に $5\%$ 以内であるのが好ましい。

【0023】

透明導電性プラスチック支持体のプラスチック材料としては、無着色で透明性が高く、耐熱性が高く、耐薬品性ならびにガス遮断性に優れ、かつ低コストの材料が好ましく選ばれる。この観点から、好ましいプラスチック材料としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、透明ポリイミド(PI)などが用いられる。コストの点で特に好ましいものは、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)である。

【0024】

本発明の多孔性半導体層は、ナノサイズの細孔が内部に網目状に形成されたいわゆるメソポーラスな半導体膜からなっている。半導体膜を形成する半導体材料としては、金属の酸化物及び金属カルコゲニドを使用することができる。

【0025】

これら酸化物及びカルコゲニドの金属元素としては、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、カドミウム、亜鉛、鉛、アンチモン、ビスマス、カドミウム、鉛などが挙げられる。

【0026】

また、ペロブスカイト構造を有する金属化合物として好ましいのは、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウムなどである。

【0027】

その他の好ましい半導体材料としては、 $n$ 型の無機半導体、例えば $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiSrO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{SnSe}$ 、 $\text{KTaO}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{PbS}$ などがあるが、これらのうちより好ましい半導体は $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ であり、特に好ましいのはチタン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物とこれらの複合体から選ばれる半導体の1種以上である。これらの半導体粒子の粒径は、一次粒子の平均粒径が $2\text{nm}$ 以上 $50\text{nm}$ 以下、好ましくは $2\text{nm}$ 以上 $30\text{nm}$ 以下の範囲で選ばれる。

【0028】

本発明の光電池において、上記の半導体粒子によって作られる多孔質半導体粒子層は、色素によって増感され、したがって色素を多孔性膜の表面に吸着分子としてもつ。本発明において、このように色素増感された多孔性半導体膜は、バインダーを含まずに半導体膜の純度が極めて高いことが特徴である。

【0029】

すなわち、色素増感された多孔性半導体膜は、実質的に半導体と無機酸化物と色素のみ

から構成され、これら以外の固形分を多孔性膜を構成する成分もしくは多孔性膜に混合される成分として多孔性膜の内部に含まれていない。

【0030】

多孔質半導体粒子層が実質的に半導体と無機酸化物と色素のみから構成されるとは、半導体と無機酸化物と色素が該粒子層の形成に必要な主たる構成要素であり、これらの構成要素の合計質量が該粒子層の全固形分質量にほぼ等しいことを意味する。

粒子層に混入する可能性のある半導体と無機酸化物と色素の3種以外の固形分としては、例えば高分子樹脂や炭素材料などが挙げられる。

【0031】

本発明における多孔質半導体粒子層の好ましい形態は、半導体と無機酸化物と色素を除く固形分の質量が該粒子層の全質量に占める割合が3%未満であり、該粒子層において、層内を空孔が占める体積分率で示される空孔率が50%以上85%以下である。この空孔率は65%以上85%以下であるものが特に好ましい。また、半導体と無機酸化物と色素を除く固形分の質量が多孔性半導体粒子層の全質量に占める割合は1%未満が特に好ましい。

【0032】

この無機酸化物としては特に制限はなく、金属、アルカリ金属、遷移金属、希土類の酸化物、ランタノイド及びSi、P、Seなどの非金属の酸化物が含まれる。金属としては、例えば、Al、Ge、Sn、In、Sb、Tl、Pb、Biなど、アルカリ金属としては、例えば、Li、Mg、Ca、Sr、Baなどを挙げることができる。また、遷移金属としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、W、Os、Ir、Pt、Auなどを挙げることができる。

【0033】

本発明において半導体と無機酸化物が多孔質半導体粒子層の全質量に占める割合は、例えば次の方法によって計測することができる。すなわち、該多孔性粒子層をプラスチック支持体より脱離し、多孔性粒子層に含まれる粒子層構成成分以外の物質として、電解液などの構成成分に由来する液体成分や固形成分を、電解液を構成する溶媒を用いて洗い落とし粒子層の単体のみとし、粒子層を乾燥して全固形分の質量を計量する。

【0034】

該粒子層をアルコールやアセトニトリルなどの極性有機溶媒ならびにトルエンやクロロホルムなどの非極性有機溶媒によって十分に洗浄し有機物質を除去し、次いで、酸素雰囲気下もしくは空気中で粒子層を400℃以上で1時間以上加熱する。加熱後の残留分の質量を計量し、残留分の乾燥質量を全固形分質量で除した値が目的の固形分の割合である。

【0035】

また、本発明において色素が多孔質半導体粒子層の全質量に占める割合は、例えば次の方法によって計測することができる。すなわち該粒子層をプラスチック支持体より脱離し、全質量を計量したのち、該粒子層を、水、メタノール、アセトニトリルなどの色素の溶出に有効な有機溶媒によって十分に洗浄し、色素を粒子層から脱離させ、粒子層を色素の色がほとんど残らない程度まで洗浄する。色素を含む洗浄溶液からエバポレーションによって溶媒を除去した後、残留する色素の乾燥質量を計量する。色素の乾燥質量を全固形分質量で除した値が目的の色素の割合である。

【0036】

また、こうして求められる半導体と無機酸化物の割合と色素の割合の合計を1から減じたものが、半導体と無機酸化物と色素を除く固形分の質量が該粒子層の全質量に占める割合として求められる。半導体と無機酸化物と色素を除く固形分として含まれるものには、例えば、高分子樹脂や炭素材料などが挙げられる。

【0037】

本発明のフィルム電池の多孔性半導体層は、その表面において網目状に連結したクラックのネットワークが入った特徴的な構造をもつのが好ましい。クラックとは二次元的に広がり連続する多孔性半導体膜に生じた亀裂であり、この亀裂は前記の連続する半導体膜と



同一の物性（結晶性、組成）あるいは異なった物性の無機の構造体によって埋められている。このような構造は、多孔性膜に適度な柔軟性を与え、多孔性膜がフレキシブルなプラスチック支持体から剥離することを防止する。

【0038】

クラックのネットワークは規則的であっても、ランダムであってもよい。また、クラックを埋める物質は結晶性のものであっても、アモルファスのものであってもよい。クラックの間隙の平均の長さは0.1～50  $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは2～20  $\mu\text{m}$ の範囲である。クラックの間隙は色素の吸着によって増感されていてもよく、増感されていなくてもよい。

【0039】

多孔質半導体粒子層は粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を含んでもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは20 nm以下が好ましい。この超微粒子に対して、光吸収を高める目的で平均粒径が200 nmを越える大きな粒子を、質量割合として5～30%の割合で添加することできる。

【0040】

上記のナノサイズをもつ半導体微粒子の作製法は公知の方法を用いて行うことができ、例えば「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）に記載されているゾルーゲル法や、金属塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法や、金属化合物を気相中、高温で熱分解して超微粒子とするいわゆる気相合成法などにより調製することができる。

【0041】

本発明の色素増感された多孔性半導体膜を担持した透明導電性プラスチック電極は、プラスチックの耐熱性の範囲内である低温条件下、例えば200℃以下、好ましくは150℃以下で半導体膜を形成する低温製膜の技術をもって作製される。このような低温製膜は、既に知られており、これら公知の方法、例えばプレス法、水熱分解法、泳動電着法、そしてポリマーなどのバインダー材料を用いない粒子分散液をコーティングして作製するバインダーフリーコーティング法などによって行うことができる。

【0042】

これらの方法のうち、本発明に示すように不純物としての固形分含量を極めて低く抑える条件を達成するのに好ましい基本的な製膜方法は、水熱分解法、泳動電着法とバインダーフリーコーティング法である。これらのうちで、製造工程の簡便性から、バインダーフリーコーティング法が最も有利である。

【0043】

本発明に示すように不純物の固形分含量が1%以下となるためには、これらの製膜法に加えて製膜用の原料や前駆体化合物の残留物を分解・除去する手段として、半導体膜に対する紫外線照射、オゾン分解処理、プラズマ処理、コロナ放電処理、マイクロ波照射処理、加熱処理などを後処理として付加するのが効果的である。

【0044】

次に、多孔質半導体の増感に用いる色素分子としては、色素増感半導体にこれまで用いられてきた既知の増感材料が広く用いられる。このようなものとしては、例えばシアニン系、メロシアニン系、オキソノール系、キサントゲン系、スクワリリウム系、ポリメチン系、クマリン系、リボフラビン系、ペリレン系などの有機色素、Ru錯体や金属フタロシアニン誘導体、金属ポルフィリン誘導体、クロロフィル誘導体などの錯体系色素などがある。そのほか「機能材料」、2003年6月号、第5～18ページに記載されている合成色素と天然色素や、「ジャーナル・オブ・ケミカル・フィジックス（J. Chem. Phys.）」、B. 第107巻、第597ページ（2003年）に記載されるクマリンを中心とする有機色素を用いることもできる。

【0045】

本発明におけるイオン導電性電解質層としては、水系電解液、有機溶媒電解液、イオン性液体電解液（溶融塩電解液）などをイオン性電解液としたものを用いることができる。

これらの電解液に含ませる酸化還元剤としては、 $I_2$ とヨウ化物の組合せ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、KIなどの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど第四級アンモニウム化合物のヨウ素塩など）を含む電解液、 $Br_2$ と臭化物の組合せ（臭化物としてはLiBr、NaBr、KBrなどの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど第四級アンモニウム化合物の臭素塩など）を含む電解液のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどの硫黄化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。この中でも $I_2$ とLiIやピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど第四級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が光電池として高い性能を出す点で好ましい。

【0046】

有機溶媒電解液の溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、エチルアルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、ジオキサン、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどのエーテル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、3-メチル- $\gamma$ -バレロラクトンなどのラクトン類、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルホランなど非プロトン極性物質、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物などが用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

【0047】

イオン性液体電解質としては、不揮発性と不燃性の点から、熔融塩電解液が最も好ましい。この熔融塩電解質としては、室温付近において液状となる室温熔融塩が好ましく、このようなものとしてはアルキルイミダゾリウム塩、例えばジメチルイミダゾリウム、メチルプロピルイミダゾリウム、メチルブチルイミダゾリウム、メチルヘキシルイミダゾリウムとそのヨウ化物などを挙げることができる。

【0048】

そのほか電解質として公知のピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩なども用いることができる。熔融塩は低粘度であり色素増感光電池に用いたときに高い性能をもたらすものとして、特開2002-190323号公報、特開2001-199961号公報、特開2001-196105号公報などに記載されている公知の熔融塩を用いることもできる。

【0049】

さらに、本発明におけるイオン性液体電解質は、これにポリアクリロニトリルやポリフッ化ビニリデンのようなポリマーやオイルゲル化剤を添加したり、あるいはこの中でポリマーの架橋反応を行わせることによりゲル化若しくは固体化して使用することもできる。

【0050】

また、オイルゲル化剤の添加によりゲル化する方法としては、分子構造中にアミド構造を有する化合物を用いる方法が好ましく、電解液をゲル化した例（特開平11-185863号公報）、熔融塩電解質をゲル化した例（特開2000-58140号公報）が知られているが、本発明においては、これらの公知方法の中から任意に選んで用いることができる。

【0051】

本発明のフィルム型光電池のイオン導電性電解質層には、n型半導体、p型半導体などの固体材料を混合して用いることもできる。また、これらの固体材料を色素増感多孔性半導体フィルム電極と対極との間に挿入し、短絡防止層を形成させることもできる。

【0052】

さらに、電荷輸送材料として、イオン導電性電解質層に正孔輸送材料を併用することもでき、この場合は、p型無機化合物半導体が好ましい。このp型無機化合物半導体として好ましいのは一価の銅を含む化合物半導体であり、このようなものとしてはCuI、CuSCN、CuInSe<sub>2</sub>、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>、CuGaSe<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O、CuS、CuGaS<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、CuAlSe<sub>2</sub>などが挙げられる。この中でもCuI及びCuSCNが好ましく、CuIが特に好ましい。このほかのp型無機化合物半導体として、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを用いることもできる。

【0053】

本発明の多層構成のフィルム型光電池には所望に応じ、短絡防止のためのセパレータ層を含ませることもできる。このセパレータ層は、色素増感多孔性半導体フィルム電極と対極との間に挿入し、フレキシブルな電極である両極が物理的に接触することを防止することを目的とする。

【0054】

セパレータ層を形成する材料は電気的に絶縁性の材料であり、その形体はフィルムの形体、粒子の形体、電解質層と一体化した形体のいずれであってもよいが、フィルム型のセパレータを用いることが好ましい。フィルムの形体で用いる場合、フィルムは電解液を透過する多孔性の膜、例えば樹脂フィルム、不織布、紙などの有機材料が用いられる。また、このような多孔性フィルムは表面を親水化処理してできる親水性のフィルムを用いることもできる。

【0055】

このフィルムの厚みは80μm以下であることが必要であり、好ましくは5〜50μm、さらに好ましくは5〜25μmの範囲である。このフィルムとしては空孔率が50〜85%のものを用いることが必要である。

【0056】

粒子としては各種の無機材料、有機材料を用いることができる。無機材料としては、シリカ、アルミナ、フッ素系樹脂など、有機材料としてはナイロン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリイミドなどのビーズが好ましい。

【0057】

これらの粒子の平均粒径は、10〜50μmが好ましく、15〜30μmがさらに好ましい。セパレータが電解質と一体化する場合は、例えば、ポリマーなどによってゲル化した電解液、電解液中の化合物の架橋反応によって電解液を架橋して粘度を高めた電解液などが用いられる。これらのいわゆる擬固体化された電解液も広義のセパレータに含まれる。

【0058】

本発明のフィルム型光電池の対極は、色素増感多孔性半導体フィルム電極と同様に、導電性のフィルム電極が用いられる。対極の支持体はプラスチックフィルムであることが好ましく、前記の色素増感多孔性半導体フィルム電極に記載した好ましい支持体と同様のプラスチック支持体が用いられる。対極は、用途によって光学的に透明であっても不透明であってもよく、透明な光電池を作製しようとする場合には対極も透明とする必要がある。

【0059】

対極の導電層には、白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属、炭素又は導電性金属酸化物、インジウムスズ複合酸化物(ITO)、フッ素ドーパ酸化スズ(FTO)などの導電性金属酸化物を導電材料として用いることができる。この中でも白金、ITO、FTOが耐腐食性に優れる点で好ましい。

【0060】

導電層の表面には、色素増感多孔性半導体フィルム電極と同様に、集電のための補助リード線を設けることができる。このような補助リード線が設けられた対極を含めて、対極の好ましい表面抵抗の範囲は $3\Omega/\square$ 以下、好ましくは $1\Omega/\square$ 以下である。対極の表面は、電解液との接触に対して化学的に安定な材料で被覆されていることが好ましく、特に炭素材料、導電性高分子、白金、酸化スズ、酸化亜鉛から選ばれる1種以上の材料によって被覆されていることが好ましい。

【0061】

対極として最も好ましいものは、表面抵抗値が $1\Omega/\square$ 以下の導電性プラスチックフィルムであり、イオン導電層と接する対極の表面を炭素材料、導電性高分子、白金、酸化スズ、酸化亜鉛から選ばれる1種以上の材料によって被覆する。

【0062】

本発明のフィルム型光電池は、用途によって透明としてもよいし、不透明としてもよい。透明電池とする場合は、対極に透明な電極を用いる必要がある。不透明とする場合は、対極に不透明な電極が用いられる。エネルギー変換効率が高く、光吸収率の高い電池の作製においては、対極が不透明なフィルムからなることが好ましい。

【0063】

また、比較的高い光発電機能と同時に光透過性をもつ電池を作製する場合は、フィルム型光電池の波長 $400\sim 800\text{ nm}$ の範囲においての最大の光透過率を示すものが10%以上であり、光電池が可視光に対して透明性を示すことが好ましい。光透過率は波長 $400\text{ nm}$ から $800\text{ nm}$ の範囲において最大で40%以上であることがさらに好ましい。

【0064】

本発明のフィルム型光電池は、用途によって美的デザイン性を付加するために、カラフルな外観とすることができる。この場合、色素増感された多孔性半導体膜を担持する透明導電性プラスチック支持体において、色素増感された多孔性半導体膜の表面が2色以上にわたって異なった色彩をもって色素増感されているのが好ましい。

【0065】

また、色素増感された多孔性半導体膜の表面は、3色以上にわたって異なった色彩をもって色素増感されているのが好ましい。特に、カラフルな印刷を目的として、イエロー系色、マゼンタ系色、シアン系色の3色を色要素として含んで増感されているのが好ましい。

【0066】

本発明のフィルム型光電池には、上記の基本的層構成に加えて所望に応じさらに各種の層を設けることができる。例えば導電性プラスチック支持体と多孔性半導体層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として設けることができる。

【0067】

下塗り層として好ましいのは金属酸化物であり、たとえば $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ などである。下塗り層は、例えばElectrochim. Acta 40、643-652(1995)に記載されているスプレーパイロリシス法その他、スパッタ法などにより塗設することができる。

【0068】

下塗り層の好ましい膜厚は $5\sim 100\text{ nm}$ である。また、光電極として作用する多孔性半導体電極と対極の一方又は両方の外側表面、導電層と基板の間又は基板の中間に、保護層、反射防止層、ガスバリアー層などの機能性層を設けてもよい。これらの機能性層は、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法などによって形成することができる。

【0069】

本発明のフィルム型光電池の全体の厚さは、機械的フレキシブル性と性能安定性を保証する目的から、 $150\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $250\mu\text{m}$ 以上 $450\mu\text{m}$ 以下である。

【発明の効果】

【0070】

本発明によって、エネルギー変換効率と機械的安定性に優れた大面積でフレキシブルなフィルム型の色素増感光電池が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0071】

次に本発明を実施するための最良の形態を実施例として示す。

【実施例】

【0072】

#### (1) 導電性プラスチック電極の調製

透明導電性プラスチックフィルムとして、ITOを導電膜として担持したフィルム厚み $125\mu\text{m}$ 、表面抵抗 $10\Omega/\square$ のポリエチレンナフタレート(PEN)を用いた。この導電性フィルムの表面抵抗を下げるために、銀分散ペーストを塗布する方法で、ITO膜上に線幅 $60\sim 180\mu\text{m}$ 、厚さ $20\mu\text{m}$ の銀の集電用補助リード線を $10\text{mm}$ の間隔で平行線状にパターンニングした。これらの銀パターンの上に、ポリエステル樹脂を保護膜として幅 $250\mu\text{m}$ で塗布して銀線を完全に保護した。銀の線幅を変えることによって、得られたパターン入り導電性ITO-PENフィルムの表面抵抗は $0.5\sim 7\Omega/\square$ まで変化した。

【0073】

#### (2) 薄膜作製

##### (a) インダーフリーコーティング法による薄膜作製

昭和電工製のルチル、アナターゼ混合型の結晶性の二酸化チタンナノ粒子(平均粒径 $20\text{nm}$ )を超純水とイソプロピルアルコールを用いて十分に洗浄した後、tert-ブチルアルコール(純度99.5%以上)とアセトニトリル(純度99.5%以上)の9:1の混合溶媒 $100\text{ml}$ に $30\text{g}$ を撹拌分散し、この分散液に粒径 $5\text{nm}$ の二酸化チタン粒子を水とエチルアルコールの混合溶媒に分散した酸性のゾル液(濃度8質量%)を10質量%添加し、得られた混合分散液を自転/公転併用式のミキシングコンディショナーを使って均一に混合し、粘性のペーストを調製した。このチタニアペーストを、ITO-PETフィルムのITO面にドクターブレード法によって塗布し、 $40^\circ\text{C}$ で20分乾燥し、多孔性の粒子層を形成した。

【0074】

次いで、粒子層の純度を高めるために、粒子層を $120^\circ\text{C}$ のもとで、 $100\text{W}$ の低圧水銀灯紫外線光源のUV光に10分間露光して、クリーニング処理を行った。このようにして、平均厚みが $10\mu\text{m}$ の多孔性半導体フィルム電極を作製した。

なお、比較実験として、上記の粒子洗浄工程とUV光処理を行わないで製膜を行ったものと、塗布の分散液に、半導体粒子以外の固形分として平均分子量が2万のポリエチレングリコール(PEG)の粉末を微量添加したものを塗布、加熱乾燥させた低純度の多孔性膜を担持したITO-PETフィルムも作製した。

【0075】

##### (b) 泳動電着法による薄膜作製

上記で用いた結晶性二酸化チタンのナノ粒子を、アセトニトリル(純度99.5%以上)とtert-ブチルアルコール(純度99.5%以上)の1:9の混合溶媒に $0.030\text{g/ml}$ の添加量で分散し、超音波で3分間処理した。この分散液をITO-PENフィルム基板電極と導電性酸化スズガラス電極を並行に対向させた間隙(距離 $0.4\text{mm}$ )に注入して、ITO-PENフィルム基板電極に導電性酸化スズガラス電極を対極として $-30\text{V}$ のDC電圧を45秒間印加して、泳動電着を行った。この方法によって、フィルム電極上に、平均厚さが $6\mu\text{m}$ の多孔性二酸化チタンの電着膜が形成された。

【0076】

同様な方法によって、この電着膜の上に、さらに2回目の泳動電着を行い、平均厚さが $9\mu\text{m}$ の多孔性半導体フィルム電極を作製した。この多孔性電着膜に対して、二酸化チタンの前駆体であるチタン水酸化物を含有する酸性のゾル液(濃度6質量%)を含浸させ、 $120^\circ\text{C}$ のホットプレート上で20分間加熱処理を行った。

【0077】

次に粒子層の純度を高めるために、13W低圧水銀灯とオゾン発生器を使ったUV光／オゾン処理を粒子層に対して120℃のもとで20分間行った。このようにして、平均厚みが10μmの多孔性半導体フィルム電極を作製した。

なお、比較実験として、上記の粒子洗浄工程とUV光／オゾン処理を行わないで製膜を行ったフィルム電極も調製した。

【0078】

以上の方法でフィルム上に形成した多孔性半導体の二酸化チタン層の表面を、デジタルマイクロスコープによって観察した。この結果、(a)の方法においては塗布に用いた二酸化チタン粒子分散液の濃度に依存して、また(b)の方法においては、泳動電着の電圧条件ならびに伝着用分散液の濃度に依存して、多孔性半導体層の表面に、間隙のサイズが1〜50μmのクラックが生じていることが認められた。クラックは二次元的にメッシュ状に繋がって膜面の全面に広がる特徴を示した。このクラックは、製膜の条件に依存して、発生しなくなり、またサイズが変化するとともに個別の発生からメッシュ状に繋がる構造まで分布状態が変化した。

【0079】

### (3) 色素増感フィルム電極の作製

波長400〜800nmに光学吸収をもつRu錯体色素を、アセトニトリル：t-ブタノール(1:1)の混合溶媒に濃度 $3 \times 10^{-4}$ モル／リットルに溶解した色素溶液に上記の多孔性半導体フィルム電極基板を浸漬して、攪拌下40℃で30分放置して、色素吸着を完了し、色素増感ITO-PENフィルム電極を作製した。

【0080】

### (4) 対極の調製

透明導電性プラスチックフィルムとして、ITOを導電膜として担持したフィルム厚み188μm、表面抵抗12Ω/□のポリエチレンテレフタレート(PET)を用いた。この導電性フィルムの表面抵抗を下げるために、銀分散ペーストを塗布する方法で、ITO膜状に線幅200μm、厚さ20μmの銀の集電用補助リード線を4mmの間隔で平行線状にパターンニングした。これらの銀パターンの上に、ポリエステル樹脂を保護膜として幅200μmで塗布して銀線を完全に保護した。得られたパターン入り導電性ITO-PETフィルムは、開口率が95%、パターン部分を含めた光透過率は76%となった。この対極の表面抵抗は0.9Ω/□となった。

【0081】

また、上記の透明型対極に対して、不透明型の対極も調製した。上記のITO-PETフィルムに真空低温スパッタリング法によって、厚みが90nmの白金の薄膜を担持させた。この対極は不透明であり、表面抵抗は0.5Ω/□となった。

【0082】

### (5) セパレータの調製

短絡防止用のセパレータフィルムとして、ポリエチレン不織布からなる空孔率が60%、厚みが10μmの多孔性フィルムを用い、このフィルムの表面を、13W低圧水銀灯とオゾン発生器を使ったUV／オゾン処理によって親水化処理を行った。

【0083】

### (6) フレキシブルなフィルム型光電池の製造

色素吸着した半導体層をITO-PENフィルムから掻き落として、受光面積40cm<sup>2</sup>(5cm×8cm)の長方形の受光層を形成した。この電極に対して、対極の透明型銀パターン化ITO-PETフィルムもしくは不透明型の白金蒸着ITO-PETフィルムを、上記のセパレータフィルムを挿入して重ね合わせ、セパレータフィルムが挿入された間隙に毛管効果によって50℃のもとで電解液を注液した。電解液として、メチルブチルイミダゾリウムアイオダイド、メチルエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、tert-ブチルピリジン、ヨウ素の質量比6:4:1:0.2の組成から成る室温溶融塩を用いた。このように作製したサンドイッチ型のフィルム電池のエッジ部にエポキシ系の

熱効果型シール材を注入し、110℃で20分間硬化処理を行った。このようにして組み立てた名刺サイズのフィルム型光電池は厚さが380 $\mu$ m、重さが2.2gとなった。

【0084】

(7) フィルム型光電池の光電変換特性

500Wのキセノンランプを装着した太陽光シミュレーター用を用いて、上記のフィルム型光電池に対し、入射光強度が100mW/cm<sup>2</sup>のAM1.5模擬太陽光を、色素増感半導体フィルム電極側から照射した。電池は恒温装置のステージ上に密着して固定し、照射中の素子の温度を30℃に制御した。電流電圧測定装置(ケースレー製ソースメータ2400型)を用いて、素子に印加するDC電圧を10mV/秒の定速でスキャンし、素子の出力する光電流を計測することにより、光電流-電圧特性を測定した。これにより求められた上記の各種素子の光電流密度( $J_{sc}$ )、開放回路起電力( $V_{oc}$ )、エネルギー変換効率( $\eta$ )を、セルの構成要素の内容とともに表1に示す。

【0085】

(8) フィルムの折り曲げによる半導体膜の耐剥離性

上記のように組み立てたフィルム型光電池を曲率0.1~0.5cm<sup>-1</sup>まで機械的に曲げる疲労試験を行い、曲げの後に、フィルム型光電池を分解して、色素増感多孔質半導体層の剥離の状態を目視によって判定した。

【0086】

【表1】

セル 番号	フィルム型光電池の構成要素の特性					電池の光 透過性	電池の機械強度と 光電変換性能	
	色素増感電極文 持体フィルムの 表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	半導体・無機酸化 物・色素を除く固形 分が全粒子層に占 める割合 (重量%)	多孔性半導 体粒子層の 空隙率 (%)	半導体層にお けるクラック 構造の有無	セパレータ フィルムの 装着の有無	最大光透過率 (波長400nm~800nm)	折り曲げに よる半導体 膜の剥離 性	光エネルギー変換 効率 (%)
1	10	<0.5	70	有り	有り	不透明	○	3.3
2	7.0	<0.5	70	有り	有り	不透明	○	3.5
3	5.0	<0.5	70	有り	有り	不透明	○	3.8
4	3.0	<0.5	70	有り	有り	不透明	○	4.3
5	0.5	<0.5	70	有り	有り	不透明	○	4.5
6	10	<0.5	70	有り	無し	不透明	△	短絡
7	7.0	<0.5	70	有り	無し	不透明	△	短絡
8	5.0	<0.5	70	有り	無し	不透明	△	短絡
9	1.5	<0.5	70	有り	無し	不透明	△	<1.0
10	0.5	<0.5	70	有り	無し	不透明	△	<1.0
11	1.5	<0.5	70	無し	有り	不透明	×	4.1
12	0.5	<0.5	70	無し	有り	不透明	×	4.1
13	0.5	1.5	70	有り	有り	不透明	○	3.9
14	0.5	2.5	75	有り	有り	不透明	○	3.5
15	0.5	3.5	82	有り	有り	不透明	○	2.9
16	0.5	5.0	78	有り	有り	不透明	○	2.9
17	0.5	<0.5	40	有り	有り	不透明	△	3.8
18	0.5	<0.5	55	有り	有り	不透明	○	4.2
19	0.5	<0.5	65	有り	有り	不透明	○	4.5
20	0.5	<0.5	82	有り	有り	不透明	○	4.3
21	1.5	<0.5	70	有り	有り	10%	○	3.9
22	1.5	<0.5	70	有り	有り	28%	○	3.0
23	1.5	<0.5	70	有り	有り	58%	○	1.6
24	1.5	<0.5	70	無し	有り	58%	×	1.7
25	1.5	<0.5	70	有り	無し	58%	△	短絡
26	5.5	<0.5	70	有り	有り	58%	○	1.3
27	1.5	<0.5	40	有り	有り	58%	△	1.4
28	1.5	3.5	70	有り	有り	58%	○	1.1

【0087】

表1の結果から、以下のことが明らかである。

1) 色素増感電極の導電性フィルムの表面抵抗を低くすることでエネルギー変換効率は顕著に増加し、 $3\Omega/\square$ 以下において4%以上の高い効率が得られる。この効果は光電流－電圧特性においてフィルファクター (FF) の増加に由来する効果であった (セル番号1～5)。

【0088】

2) セパレータフィルムを装着しないフィルム電池では短絡などの故障によって性能が出



ないか、あるいは効率が著しく低下する(セル番号6~10)。これは、フレキシブル性をもつフィルム型電池特有の問題である。また、電池の曲げによる半導体層の剥離も起こりやすくなる傾向が見出された。

【0089】

3) 半導体膜にクラックのネットワークを生じていない電池は、機械的曲げによって半導体膜が割れてフィルムから剥離し、機械的安定性に問題の有ることが判明した(セル番号11, 12)。

【0090】

4) 表面抵抗の十分に低い電極を用いた場合でも、多孔性半導体膜に占める半導体、無機酸化物、色素以外の固形分の含率が増加すると、エネルギー変換効率が低下する。特に、1%以上の系では低下が顕著であり、3%以上の系では効率の落ち込みはさらに顕著となる(セル番号13~16)。すなわち、半導体の純度の高い多孔性膜を用いることによって高い電池性能が得られる。

【0091】

5) 多孔性半導体粒子層の空孔率が低下すると効率が低下し、また機械的曲げによる剥離性が増える傾向がある。後者は粒子層が固くなりフレキシビリティが低下することに起因する。効率の低下は空孔率低下によって半導体層の有効表面積が減るためと考えられる(セル番号17~20)。

【0092】

6) 以上は不透明型の電池についての結果であるが、透明型電池(セル番号21~28)についてもまったく同様な傾向が見出された。透明型電池においては、透過率の増加によって効率は単調に低下するが、これは性能の基本的な低下を意味するものではなく単に光吸収率の減少を反映した結果である。ユーザーにとっては、効率は目減りするが光透過性が付加価値として得られる点がメリットとなる。

【実施例】

【0093】

実施例1で用いたRu錯体色素に代えて、青色色素としてスクワリリウムシアニン誘導体(吸着体の吸収ピーク、660nm)、赤色色素としてエオシンY(吸着体の吸収ピーク、540nm)、黄色色素としてクマリン343(吸着体の吸収ピーク、440nm)を用いてバインダーフリーコーティング法によって形成した多孔性二酸化チタン層(面積60cm<sup>2</sup>)を色素増感させた。

【0094】

このとき、色素溶液を含浸した樹脂のフェルトを二酸化チタン層の表面に40℃のもとで10分間押し付ける方法によって、面内の異なった箇所青色、赤色、黄色の3色にわたって異なった色彩で色素増感を行い、カラフルな色素増感フィルム電極を作製した。このフィルム電極を実施例1の表1のセル5と同様な構成でフィルム型光電池に組み立てた。このカラフルな光電池は曲げによる耐剥離性にも優れ、エネルギー変換効率として3.1%を与えた。

【0095】

以上のように、本発明に開示する構成条件をもつフィルム型光電池ならびにフィルム型太陽電池は、30cm<sup>2</sup>以上の面積を有しながら高いエネルギー変換効率を与え、フレキシブル性に優れ、半導体膜の耐剥離性が高く、機械的に安定な光電池であることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明によれば、太陽光エネルギー変換の効率に優れ、低コストでかつ環境循環性に優れ、環境負荷の低い色素増感型の機械的にフレキシブルなフィルム型光電池が提供され、これを利用することにより、光合成によるエネルギー変換を人工の植物模倣システムによって駆動させ、環境センシングやグリーンケミストリーに基づく環境循環システムの教育に活用することのできるロボットの提供が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】 本発明のフィルム型光電池の1例の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

【0098】

- 1 光電極フィルム支持体
- 2 透明導電層
- 3 色素増感多孔性半導体層
- 4 イオン導電性電解質層
- 5 対極導電層
- 6 セパレータ層
- 7 下塗り層
- 8 対極フィルム支持体

【図1】

